# Ueber ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe

und

# die Darstellung des m-Phenylen-di-äthylamins

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

**Barend Barlagen Bussemaker**
von Enschede (Niederlande)

1937
Buchdruckerei Franz Wilhelm
BASEL

# Ueber ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe

und

# die Darstellung des m-Phenylen-di-äthylamins

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

**Barend Barlagen Bussemaker**
von Enschede (Niederlande)

1937
Buchdruckerei Franz Wilhelm
BASEL

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 22. Juni 1937.

Der Dekan: *Hans Zickendraht.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# DISPOSITION

## Theoretischer Teil:


Seite

A. Ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe . . . . . 5— 9

B. Weitere Derivate des Xylylendicyanids und der Phenylen-diessigsäure . . . . . 10

C. Darstellung und Reaktionen des m-Phenylen-di-äthyl-amins . . . . . 11—16


## Experimenteller Teil:


A. Ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe . . . . . 17—27

B. Weitere Derivate des Xylylendicyanids und der Phenylen-diessigsäure . . . . . 27 – 33

C. Darstellung und Reaktionen des m-Phenylen-di-äthyl-amins . . . . . 33—44

Zusammenfassung . . . . . 44—46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

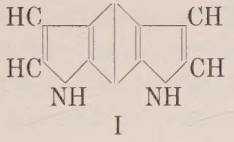
https://archive.org/details/IA41546701_0150

# Ueber ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe und die Darstellung des m-Phenylen-diäthylamins.

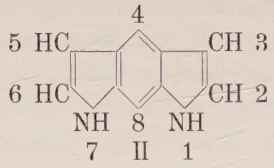
## Theoretischer Teil.

### A) Ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe.

Der Name Benzo-dipyrrol wurde von P. Ruggli und A. Zimmermann[1]) vorgeschlagen für eine Substanz, welche an den Benzolkern eines Indolsystems einen weiteren Pyrrolkern mittels zweier gemeinsamer Kohlenstoffatome angegliedert enthält. Eine solche vorläufig noch unbekannte Grundsubstanz kann durch die Formel I oder unter Vermeidung der p-Bindung wohl besser durch II wiedergegeben werden.




I

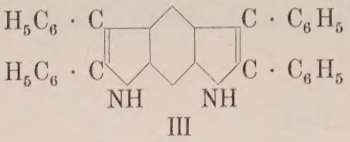



Mit Rücksicht auf die m-Stellung der beiden Stickstoffatome im Benzolkern kann man sie genauer als lin. m-Benzo-dipyrrol bezeichnen; Davies und Hickox[2]) bezeichnen sie als m-$\alpha$-Benz-bis-pyrrol. Ueber Derivate dieser Verbindung lagen Arbeiten von F. R. Japp und A. N. Meldrum[3]) sowie von W. Davies und E. H. C. Hickox[4]) vor.

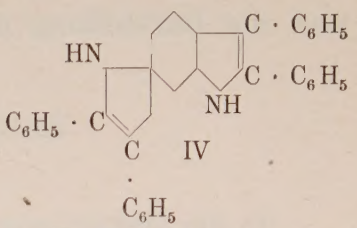
---

[1]) Helv. **16**, 69 (1933).
[2]) Soc. **121**, 2640 (1922).
[3]) Soc. **75**, 1044 (1889); Proc. 1899, 169; C. 1899, II. 251, 1027.
[4]) Soc. **121**, 2640 (1922); über ein weiter kondensiertes Derivat (aus Hydrazinocarbazol) vgl. I. G. Farbenindustrie, E. P. 409350, C. **1934**. II. 1532.

Erstere erhielten im Jahre 1899 als Kondensationsprodukt von zwei Mol Benzoin mit m-Phenylendiamin einen schwerlöslichen Körper vom Smp. 282°, das sie als m-Benzo-tetraphenyl-dipyrrol bezeichneten. Da Japp und Murray[1]) zuvor aus Benzoin und Anilin 2,3-Diphenyl-indol erhalten hatten, kommen für das Produkt aus m-Phenylendiamin die Formeln III oder IV in Betracht, doch scheint diese Frage in der Stickstoffreihe nicht weiter verfolgt worden zu sein. Dischendorfer[2]) hat sie in der Sauerstoffreihe untersucht.



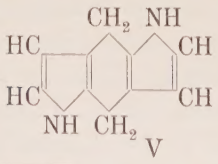
III



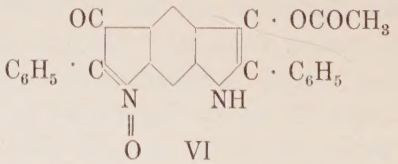
IV

Als nächste Verwandte eines ähnlichen Systems sind noch einige von O. Piloty und seinen Mitarbeitern[3]) dargestellte Verbindungen bekannt, die man als (alkylierte) Dihydro- und Diketo-dihydroderivate einer „trans-Form" bezeichnen kann. Die hypothetische Grundsubstanz V wurde von dem genannten Forscher Hydro-pyrrindol genannt.

Im Jahre 1932 stellten P. Ruggli und A. Zimmermann[4]) durch lichtchemische Synthese aus 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol ein Isatogen-indoxyl (VI) und ein acetyliertes und phenyliertes Doppel-indoxyl (VII) des Benzodipyrrols dar. Da diese letzteren Synthesen eine zweimalige Belichtungsoperation erfordern, hatten wir das Bestreben, die Kenntnis solcher tricyclischen Gebilde durch rein chemische Darstellungsmethoden zu erweitern, indem wir zunächst das Doppel-oxindol (VIII) darstellten.[5])

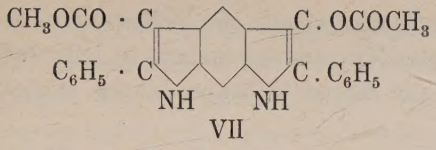


V

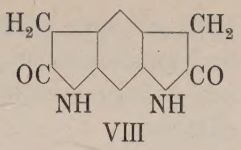


VI

[1]) Soc. 65, 892, 899 (1894); weiter ausgearbeitet von M. B. Richards, Soc. 97, 978 (1910).
[2]) O. Dischendorfer M. 62, 263 (1933).
[3]) Vgl. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie II, 3. Teil, S. 348.
[4]) Helv. 16, 69 (1933).
[5]) P. Ruggli, B. B. Bussemaker und W. Müller, Helv. 18, 613 (1935); vgl. auch P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. 19, 928 (1936); P. Ruggli und O. Straub, Helv. 19, 326 (1936).

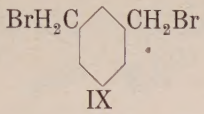


VII

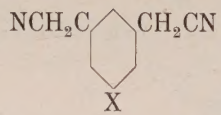


VIII

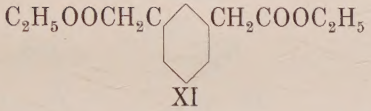
Zwar wurde diese Substanz bereits von Davies und Hickox beschrieben[1]), aber wir gingen von anderen Ausgangsmaterialien aus und schlugen präparativ einen Weg ein, der uns gewisse Vorteile zu bieten scheint. Wir gingen vom $\omega,\omega'$-Dibrom-m-xylol (IX) aus und führten es auf bekannte Weise mit Kalium-cyanid in das Dinitril (X) und dieses mit alkoholischer Salzsäure in den Diäthylester (XI) der m-Phenylen-diessigsäure über.



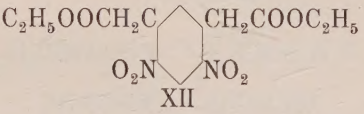
IX



X



XI



XII

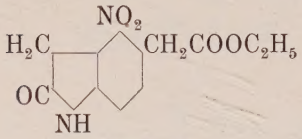
Bei der Nitrierung mit Salpetersäure-Schwefelsäure gibt dieser Ester ein Dinitroderivat, dessen krystallisierter Anteil sich erwartungsgemäss als 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigester (XII) erwies, da er mit dem von W. Borsche und H. Bahr[2]) aus 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol durch Umsatz mit Natrium-malonester, Verseifung, Kohlendioxydabspaltung und Veresterung erhaltenen Produkte identisch war. Die Nitrierung ist also in 4,6-Stellung erfolgt; die öligen Produkte aus den Mutterlaugen waren nicht zur Krystallisation zu bringen und wurden der katalytischen Hydrierung unterworfen. Es konnte nur eine sehr kleine Menge einer krystallisierten Substanz gewonnen werden, die mit Alkali eine violettrote Farbe gibt. Die Elementaranalyse stimmt am besten auf ein einseitiges Oxindol der Formel XIII. Eine zweite und zwar amorphe Substanz von höherem Kohlenstoffwert konnte nicht näher definiert werden. Mit Alkali

[1]) Dass wir erst nach Abschluss der Versuche auf diese Arbeit aufmerksam wurden, beruht darauf, dass die einfache Benennung der Autoren im Zentralblatt-Register durch eine weniger übersichtliche systematische Bezeichnung ersetzt war.

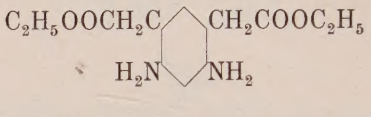
[2]) A. **402**, 101 (1914). Vgl. auch Davies und Hickox, Soc. **121**, 2640 (1922). Unser Vergleichspräparat war nach Angabe der letzteren Autoren erhalten.

färbt sie sich blutrot. Die rote Farbe, welche die Rohprodukte des m-Doppel-oxindols mit verdünnter Natronlauge geben, ist jedenfalls auf geringe Verunreinigungen mit diesen Nebenprodukten zurückzuführen.

Die Reduktion der Nitrogruppen verlief mit chemischen Mitteln wenig günstig; sehr glatt erfolgt sie dagegen bei neutraler Hydrierung mit Wasserstoff und Nickelkatalysator nach H. Rupe, wobei der 4,6-diamino-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester (XIV) in schönen farblosen Krystallen erhalten wurde. Er unterscheidet sich von dem folgenden Produkt durch seine leichte Acetylierbarkeit zum Diacetylderivat (XV).

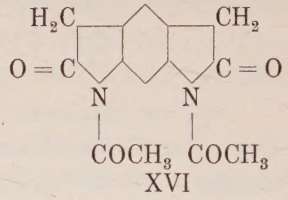


XIII



XIV

XV



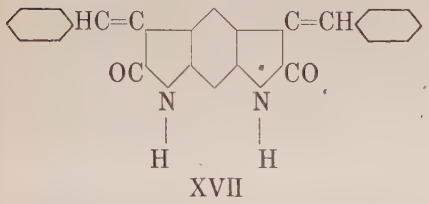
XVI

Der beidseitige Ringschluss lässt sich nun sehr leicht und glatt ausführen, indem man das freie Diamin (XIV) in 10-proz. Salzsäure löst und einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Es spalten sich zwei Molekeln Alkohol ab, und das entstehende „Doppel-oxindol" (VIII) scheidet sich in schönen Krystallen sofort analysenrein ab. In der gewählten Schreibweise ist es als 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin-m-benzo-dipyrrol zu bezeichnen, doch sind für jede Molekelhälfte noch zwei Enolformen möglich. Es stimmt in den Eigenschaften mit der von Davies und Hickox gegebenen Beschreibung überein. Auch von diesem Produkt konnte, wenn auch in wenig glatter Weise, ein Diacetyl-derivat (XVI) erhalten werden.

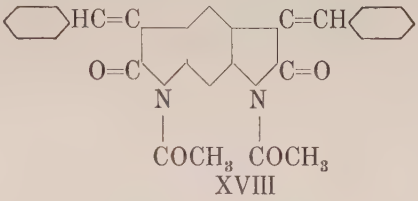
Ein Versuch, durch Destillation mit Zinkstaub zur Grundsubstanz zu gelangen, wie ja auch das Indol erstmalig aus Oxindol erhalten wurde, misslang, da in Anbetracht des hohen Zersetzungspunktes dabei totale Zerstörung eintritt.

Jedoch konnten einige Kondensationen durchgeführt werden. Mit Benzaldehyd entsteht unter geeigneten Bedingungen ein doppelseitiges Kondensationsprodukt[1]) der Formel XVII, das mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht in das Acetylderivat (XVIII) übergeführt wird. Mit Acetophenon im Bombenrohr erhitzt bildet sich eine einseitig kondensierte Substanz (XIX), mit Isatin ein wahrscheinlich ebenfalls einseitiges Kondensationsprodukt (XX).

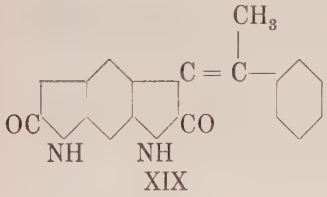
Bei der Bromierung wird unter milden Bedingungen ein Atom Brom eingeführt (XXI), bei energischer Einwirkung tritt auch nur ein Atom Brom ein, unter gleichzeitiger Oxydation.



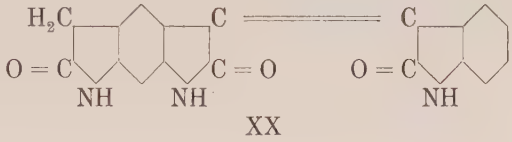

XVII



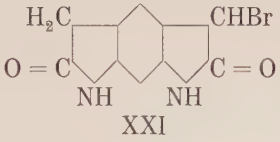

XVIII




XIX




XX




XXI

Versuche zur Darstellung eines Oxims des Doppel-oxindols führten nicht zu einheitlichen Körpern, was mit den Angaben von Davies und Hickox übereinstimmt.

Bei einem Reduktionsversuch mit Natrium und Alkohol wurde eine dunkle in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz gewonnen; eine elektrolytische Reduktion hatte gleichfalls keinen Erfolg, wohl hauptsächlich wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangmaterials in 5 % Schwefelsäure.

[1]) Davies und Hickox loc. cit.

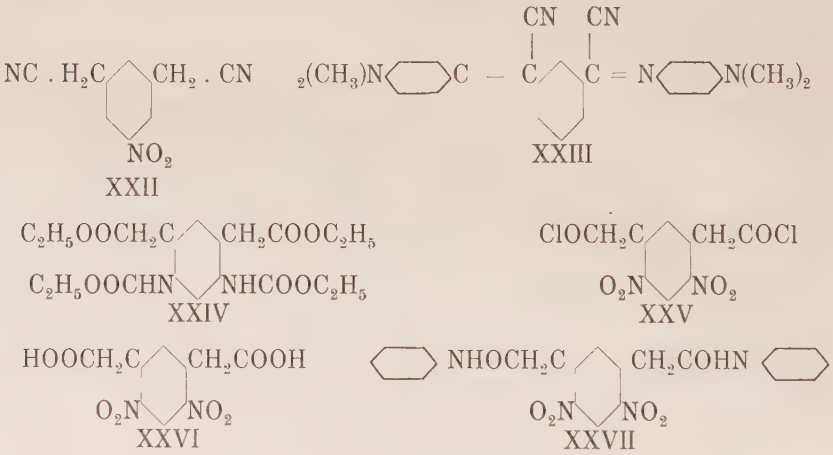
## B) Weitere Derivate des Xylylendicyanids und der Phenylendiessigsäure.

Nachdem die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche mit der Darstellung eines Doppel-oxindols abgeschlossen waren, wurden noch einige Derivate des Xylylendicyanids und der Phenylendiessigsäure hergestellt, welche teilweise auch wiederum zu eventuellen Ringschlüssen hätten führen können. Bei den Nitrierungsversuchen mit dem m-Phenylen-di-acetonitril konnte nach umständlicher Reinigung ein Mononitroderivat (XXII) isoliert werden.

Die Kondensation des Dicyanids mit Nitrosodimethylanilin verlief sehr glatt (XXIII), hingegen konnte die Abspaltung des Nitrosodimethylanilinrestes zwecks Darstellung des Isophtaloyl-dicyanids nicht realisiert werden, indem sich unter Abspaltung von Blausäure Isophtalsäure bildete.

Der Diamino-phenylen-diessigester wurde mit Chlorkohlensäureester in ein Derivat (XXIV) übergeführt; woraus aber kein wohldefiniertes Oxim dargestellt werden konnte.

Endlich gelang die Darstellung eines Säurechlorids der Formel XXV aus der freien Dinitro-phenylen-diessigsäure (XXVI) und eines Anilids (XXVII) dieser Säure.



Eine Friedel-Crafts'sche Synthese mit diesem Säurechlorid und Benzol führte nicht zum erwarteten Keton, das inzwischen auf anderem Wege im hiesigen Laboratorium von Herrn O. Straub dargestellt wurde.

## C) Darstellung und Reaktionen des m-Phenylen-di-äthylamins.[1])

Die Darstellung der für die biologische Chemie wichtigen Phenäthylamine Ar. $CH_2$ . $CH_2$ . $NH_2$ ist in den letzten Jahren von mehreren Autoren unter Verwendung verschiedener Methoden bearbeitet worden, wobei man namentlich auf Verbesserung der Ausbeute Wert legte. Es war die Aufgabe des dritten Abschnittes dieser Arbeit, eine gute Darstellungsmethode für ein doppelseitiges Phenäthylamin d. h. für ein Phenylen-$\beta,\beta'$-di-äthylamin oder $\omega,\omega'$-Di-(amino-äthyl)-benzol (XXVIII) zu finden und zwar für die m-Verbindung. Wir verwendeten dazu die Hydrierung des entsprechenden Xylylendicyanids (Phenylen-di-acetonitrils) (X).

XXVIII

Das m-Diamin ist von J. von Braun, Karpf und Garn[2]) durch Reduktion des entsprechenden Nitrils mit Natrium und Alkohol mit 5—6 %, von A. F. Titley[3]) mit 10—15 % Ausbeute dargestellt worden. Daneben wurden grössere Mengen anderer Produkte gebildet, die durch Abbau der Seitenketten entstanden sind.

Um die Bildung von Nebenprodukten einzuschränken, benutzten wir die katalytische Hydrierung der Dinitrile mit Nickelkatalysator. Die Hydrierung von Nitrilen mit Nickel ist von H. Rupe[4]), G. Mignonac[5]), J. von Braun[6]) und ihren Mitarbeitern an zahlreichen Beispielen untersucht worden. Die Ergebnisse von H. Rupe zeigen, dass in grösserem Masse sekundäre Amine gebildet werden; gerade aus Nitrilen vom Typus des Benzylcyanyds entstehen sie fast ausschliesslich. Anderseits beobachteten J. von Braun, Blessing und Zobel bei Hydrierungen unter 20 Atm. Druck, dass die Ausbeute je nach Lösungsmittel und Konzentration zugunsten des primären oder sekundären Amins beeinflusst werden kann. Nach einer Privatmitteilung von

[1]) Teilweise veröffentlicht in der Publikation von P. Ruggli, B. B. Bussemaker, W. Müller und A. Staub, Helv. **18**, 1388 (1935).

[2]) B. **53**, 98 (1926)

[3]) Soc. **1926**, I. 508.

[4]) Helv. **5**, 937 (1922); **6**, 865, 880 (1923); **7**, 1023 (1924); **8**, 338, 832, 838 (1925); **10**, 859 (1927); **12** 637 (1929); **13**, 457 (1930).

[5]) C. r. **171**, 114 (1920); Bl. (4) 35, 671 (1924); Ann. chim. (11) **2**, 231 (1934).

[6]) B. **56**, 1988 (1923).

Herrn H. Rupe konnte er in mehreren Fällen durch Druckerhöhung die Bildung sekundärer Amine erheblich begünstigen.

Ohne auf die in der Literatur wiederholt diskutierte Theorie[1]) des Vorganges näher einzutreten, lässt sich sagen, dass die bei der Hydrierung der Nitrile zunächst auftretende Aldimstufe R.CH=NH und ihr weiteres Verhalten das Entscheidende ist. Für die Synthese primärer Amine kommt es darauf an, diese Stufe möglichst rasch weiter zu hydrieren, da sie sonst durch direkte Kondensation mit bereits gebildetem primärem Amin oder nach Spaltung zum Aldehyd durch Kondensation mit Amin zur Schiff'schen Base und weiteren Hydrierung in das sekundäre Amin $R.CH_2.NH.CH_2.R$ übergehen kann.

Eine Bildung von sekundärem Amin wäre bei unserem zweiwertigen Nitril besonders störend, weil sie unter Umständen zur Bildung hochmolekularer Körper der Struktur

.....$NH.CH_2.CH_2[C_6H_4.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2]_x.C_6H_4.CH_2.CH_2$—.....

führen könnte. In der Tat haben wir bei der Hydrierung des m-Xylylen-di-cyanids unter gewöhnlichen Bedingungen reichliche Abspaltung von Ammoniak beobachtet. Es entstanden Harze, die vielleicht diesem hochmolekularen sekundären Amin entsprechen.

In dem Bestreben, die gefährliche Aldimstufe möglichst schnell im Sinne der Hydrierung zu überschreiten, arbeiteten wir möglichst rasch, d. h. in der Wärme unter dem starken Druck von 70—75 Atm. Wasserstoff[2]). Ferner setzten wir reichlich alkoholisches Ammoniak[3]) zu. Legt man die Theorie von H. Rupe zugrunde (Spaltung des Aldims zu Aldehyd und Ammoniak), so kann das Ammoniak diese Spaltung nach dem Massenwirkungsgesetz zurückdrängen, aber auch bei anderer Auffassung, etwa im Sinne der Gleichung von Ch. Ritter[4]), muss Ammoniak günstig wirken. Als Beispiel wählt er die Hydrierung von Benzonitril. Zuerst wird ebenfalls das Aldim gebildet:

[1]) Vgl. die Zusammenfassung in der Thèse von Ch. Ritter, Strasbourg 1927. Wir haben den Eindruck, dass die Möglichkeit der verschiedenen Reaktionswege wohl vorwiegend eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeiten ist.

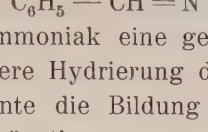
[2]) Die Hochdruckbombe aus Stahl wurde vom Institutsmechaniker Herrn A. Kohler hergestellt. Die eingefüllte Lösung soll nicht mehr als ein Drittel ihres Volumens einnehmen.

[3]) Der Zusatz von Ammoniak wurde zuerst von G. Mignonac empfohlen. Vgl. E.-P. 282083 F. P. 638550 und 647090, C. 1929, I, 1046, 1613, 1742.

[4]) Thèse Strasbourg 1927, S. 16.

1) $C_6H_5-C\equiv N+2\,H \longrightarrow C_6H_5-CH=NH$

Dieses kondensiert sich zum Hydrobenzamid unter Abspaltung von Ammoniak.

2) $3\,C_6H_5-CH=NH \rightleftharpoons$  $+\,NH_3$

Erst nachdem das Ammoniak eine gewisse Konzentration erreicht hat, findet die weitere Hydrierung des Aldims zum Benzylamin statt. H. Rupe konnte die Bildung primärer Amine durch Phenylhydrazin-Zusatz begünstigen.

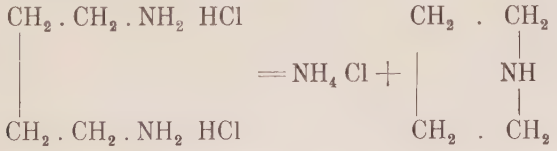
Wir erhielten nach dieser Methode das m-Phenylen-di-äthylamin (XXVIII) in einer Ausbeute von 57 %, einmal sogar beinahe 82 % der Theorie. Das m-Phenylen-di-äthylamin ist eine wasserklare ölige Flüssigkeit, welche begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt unter Bildung eines festen Carbonates. Frisch destilliert ist sie beinahe geruchlos. Nach einiger Zeit riecht sie schwach nach Ammoniak.

Der Destillationsrückstand ist ebenfalls eine stark basische Substanz; es scheint nach den Reaktionen ein sekundäres Amin vorzuliegen, doch war es mangels einer Reinigungsmethode nicht möglich, die Molekulargrösse zu bestimmen. Vermutlich liegt hier noch eine ziemlich einfache sekundär-primäre Base vor.

Das Diamin konnte durch die Darstellung eines Dichlorhydrates, eines Platinsalzes und eines Di-benzoylderivates (XXIX) gekennzeichnet werden.

Die weiteren Versuche hatten zum Ziel, neue Ausgangsmaterialien für Ringschlüsse herzustellen, indem Diamino-derivate des m-Phenylen-di-äthylamins dargestellt wurden.

Bekanntlich geht ja z. B. Tetramethylendiamin nach Ladenburg[1]) beim Erhitzen seines Chlorhydrates unter Abspaltung von Salmiak in Pyrrolidin über:



[1]) Ladenburg, B. **20**, 442 (1887). Aehnliche Reaktionen: Ladenburg, B. **18**, 3100 (1885); Ladenburg und Sieber, B. **23**, 2727 (1890); Tafel und Neugebauer, B. **23**, 1546 (1890); Konolaw und Wojnitsch-Sjanoshenski, C. **1905**, II, 830.

Analoge Reaktionen könnten bei Angliederung geeigneter Gruppen wie $—CH_2 . CH_2 . NH_2$ und $—NH_2$ in o-Stellung an einen Benzolkern zu Indolinen führen.

Das schön krystallisierte und in guter Ausbeute erhältliche Di-benzoylderivat erwies sich leider als Ausgangsmaterial ungeeignet. Bei den Nitrierungsversuchen wurden amorphe, in Lösungsmitteln leicht verschmierende Substanzen vom wechselnden Stickstoffgehalt erhalten. Auch das Diacetylderivat (XXX) war kein gutes Ausgangsmaterial.

XXIX

XXX

Die Nitrierung des m-Phenylen-di-äthylamins gelang dann durch Lösen in überschüssiger conc. Schwefelsäure und Hinzufliessenlassen des ca. Fünffachen der berechneten Menge Salpetersäure, worauf das entstandene Nitroderivat durch Benzoylierung gefasst werden konnte.

Bei der Zugabe von einem Mol alkoholischer Schwefelsäure zum m-Phenylen-di-äthylamin erhält man das erwartete Monosulfat in krystallisierter Form, während mit 2 Mol Schwefelsäure Lösung eintritt.

Das 1,3-Di(benzoylamino-äthyl)-4,6-dinitro-benzol (XXXI) wurde sowohl durch chemische, wie auch durch katalytische Reduktion in das 1,3-Di(benzoylamino-äthyl)-4,6-diamino-benzol (XXXII) übergeführt. Letzteres bildet ein Diacetylderivat (XXXIII).

XXXI

XXXII

XXXIII

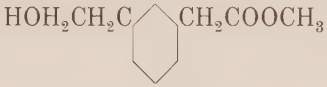
Die katalytische Hydrierung hatte an diesem Beispiel nur einmal den gewünschten Erfolg. Bei den übrigen Versuchen wurde der halbseitig reduzierte Körper, nämlich das 1,3-Di-benzoyl-amino-äthyl)-4-amino, 6-nitro-benzol (XXXIV) erhalten. Auch dieses gibt ein Acetylderivat (XXXV).

XXXIV

XXXV

Verseifungs- und Ringverschlussversuche mit dem Diamino-dibenzoyl-derivat und dessen Acetylderivat führten bis jetzt nicht zum vierfach hydrierten Stammkörper der Formel XXXVI. Zwar konnte die Benzoesäure leicht abgespalten werden, aber das Chlorhydrat war eine sehr hygroskopische Substanz, woraus sich durch Vakuumsublimation kein organischer Körper gewinnen liess.

XXXVI



XXXVII

Ein weiterer Ringschlussversuch nahm ebenfalls seinen Ausgang beim m-Phenylen-di-äthylamin, indem versucht wurde, durch Einwirkung von salpetriger Säure den entsprechenden zweiwertigen Alkohol m-HO · $CH_2$ · $CH_2$ · $C_6H_4$ · $CH_2$ · $CH_2$ · OH darzustellen.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom hätte zu einem Körper Br · $CH_2$ · $CH_2$ · $C_6H_4$ · $CH_2$ · $CH_2$ · Br führen sollen, der durch Nitrierung, Reduktion und Abspaltung von Bromwasserstoff einen Körper der Formel XXXVI geben könnte.

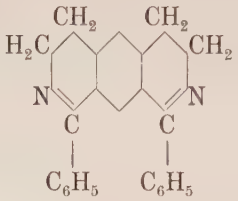
Zwar trat beim Hinzufügen von Natriumnitrit zum Diamin in Eisessig gelöst eine heftige Reaktion und Stickstoffentwicklung ein, aber die fraktionierte Destillation des gebildeten Oeles lieferte nicht

den gewünschten Alkohol. Die Analyse weist auf einen Alkohol-Ester der Formel XXXVII hin.

Als sich der zweiwertige Alkohol durch Destillation dieses Oeles nicht gewinnen liess, wurde dieses Rohprodukt mit Phosphortribromid behandelt in der Absicht, vielleicht das Bromid isolieren zu können, was aber nicht gelang.

Um eventuell diese Versuche einseitig zu wiederholen, da diese vermutlich zu einheitlichen Körpern geführt hätten, wurde der Versuch gemacht, Phtalsäureanhyrid einseitig an das m-Phenylen-di-äthylamin anzulagern, um eine Aminogruppe zu schützen. Leider konnte aus dem Reaktionsgemisch durch Benzoylierung nur das Benzoylderivat des m-Phenylen-di-äthylamins gewonnen werden.

Es wurden dann noch einige Versuche gemacht, ausgehend vom Dibenzoylderivat des m-Phenylen-di-äthylamins mittels Phosphorpentoxyd zu einem Isochinolinderivat (XXXVIII) zu gelangen. Die gebildete ölige Substanz destillierte im Vakuum nicht über und durch Einwirkung von Benzoylchlorid konnte kein Derivat gefasst werden.



XXXVIII

## Experimenteller Teil.

### A. Ein Doppel-oxindol der Benzo-dipyrrolreihe.

*ω,ω'-Dibrom-m-xylol (IX).*

Die Darstellung erfolgte mit geringen Aenderungen nach der guten Vorschrift von E. F. J. Atkinson und J. F. Thorpe[1]). Die Bromierung von 150 ccm m-Xylol[2]) mit 302 g Brom erfolgte bei 130° in zwei Stunden, worauf man das Oel in einer Schale zwei bis vier Tage im evakuierten Exsikkator über Natronkalk stehen liess. Hierbei krystallisierte bereits ein Teil des Dibrom-xylols aus und wurde durch Abgiessen vom flüssigen Anteil getrennt; die Krystalle wogen nach Waschen mit dem gleichen Volum kalten Petroläthers 18 g. Der flüssige Anteil, 245 g, wurde im Vakuum destilliert und gab bei 13 mm folgende Fraktionen: 1) 140 g vom Sdp. 100—140°, vorwiegend Monobrom-xylol, 2) 26 g vom Sdp. 140—150°, Mischfraktion, 3) 80 g vom Sdp. 150—177°, vorwiegend Dibromxylol. Fraktion 3 krystallisierte und wurde nach Abgiessen des flüssigen Anteils ebenfalls mit Petroläther gewaschen, wobei 67 g krystallisiertes, nahezu reines Dibromxylol hinterblieben. Die Gesamtausbeute betrug also nach einmaliger Fraktionierung durchschnittlich 75—85 g.

Die Wiederholung der Destillation mit den flüssigen Anteilen und den Rückständen der Petrolätherlösungen ergeben weitere Mengen; auch kann man das Monobrom-xylol unter Verwendung von etwas weniger als der Hälfte der theoretisch berechneten Brom-

[1]) Soc. **91**, 1696 (1907); vgl. auch J. von Braun, L. Karpf und W. v. Garn, B. **53**, 102 (1920), sowie A. F. Titley, Soc. **1926**, 513.

[2]) Wir hatten demnach 129,5 g, während die genannten Autoren von 150 g ausgingen; also war eine Brommenge verwendet worden, welche etwa in der Mitte zwischen der für Darstellung von Monobrom und Dibrom-xylol berechneten liegt.

menge nachbromieren und erneut fraktionieren. Man verfährt folgendermassen:

260 g Monobrom-xylol wurden auf 130° erhitzt und im Laufe einer Stunde 100 g Brom (Theorie 225 g) durch einen Tropftrichter zugegeben. Die Flüssigkeit, ein Gemisch verschiedener bromierter Xylole, wurde zur Entfernung des Bromwasserstoffs 48 Stunden über Natronkalk im Vakuumexsikkator aufbewahrt und die entstandenen Krystalle von der öligen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Ausbeute nach dem Waschen mit Petroläther 36 g Krystalle. Das beim Absaugen erhaltene ölige Filtrat wurde im Vakuum destilliert.

| | | |
|---|---|---|
| Vakuum 13 mm | Fraktion 1 von 105—150° | 151 g |
| „ | 2 von 150—180° | 92 g |
| | Rückstand (höher bromierte Xylole) | 19 g |

Fraktion 2 gab mit Petroläther gewaschen nochmals 36 g Dibromxylol, zusammen mit den direkt gewonnenen Krystallen 72 g.

Die weitere Aufarbeitung der Fraktion 1 auf Dibromxylol ist nicht sehr lohnend. Ihre höher siedenden Anteile krystallisieren nicht mehr.

Atkinson und Thorpe haben die Destillation bei gewöhnlichem Druck vorgenommen. Dies ist aber nicht empfehlenswert, da man das Dibromxylol als Rückstand der Destillation gewinnt und dann ein sehr stark gefärbtes Produkt bekommt, das man zur Reinigung aus Petroläther oder Alkohol umkrystallisieren muss.

### *m-Phenylen-di-acetonitril (X) und m-Phenylen-diessigsäure-diäthylester (XI).*

Die Darstellung des Nitrils wurde schon von J. S. Kipping[1]), B. Oddo[2]), W. H. Gough und J. F. Thorpe[3]), sowie von A. F. Titley[4]) beschrieben. Wir folgten im wesentlichen den Angaben des letzteren Autors. Die Destillation des Nitrils im Vakuum, bei der wir — ähnlich wie B. Oddo — an unseren ersten Präparaten gelegentliche spontane Selbstzersetzung beobachtet hatten, verläuft bei richtiger Darstellung völlig glatt. Die folgende Vorschrift sei hier als Beispiel angeführt:

[1]) Soc. **53**, 41, 42 (1888); B. **21**, 42 (1888).
[2]) G. **23**, II. 337 (1893).
[3]) Soc. **115**, 1157 (1919).
[4]) Soc. **1926**, 514.

32 g Cyankalium wurden in 70 ccm Wasser gelöst und 80 ccm Alkohol hinzugefügt. Die heisse alkoholische Lösung wurde zu 52 g Dibrom-m-xylol gegossen und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten. Nach kräftigem Schütteln setzte bald die Reaktion ein unter heftigem Aufbrausen der Reaktionsflüssigkeit. Nach 1 Stunde Kochen wurde in einer halben Stunde 50 ccm Alkohol bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Die Oelschicht wurde in Aether aufgenommen, getrocknet, und im Vakuum destilliert. Bei 13 mm wurden z. B. erhalten 2,8 g Vorlauf bis 214°, Mittelfraktion 19.- g zwischen 214—218° und einen Rückstand von 3,8 g.

Die Ausbeute schwankte zwischen 18 bis 22 g m-Phenylen-di-acetonitril. Die gesammelten Vorläufe wurden jeweils zu einem neuen Ansatz gegeben, wobei die Ausbeute bis zu 28 g anstieg. Für die katalytische Hydrierung wurde das Dicyanid noch ein zweites Mal destilliert, wobei die Hauptfraktion bei 10 mm Druck zwischen 211—213° überging.

Die Ueberführung in den m-Phenylen-diessigsäure-diäthylester haben wir ebenso wie Titley[1]) durch direkte Behandlung mit alkoholischem Chlorwasserstoff ausgeführt. 25 g Nitril wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung eine halbe Stunde lang ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Dann wurde 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich reichlich Ammoniumchlorid abschied, das abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Der grösste Teil des Alkohols wurde unter vermindertem Druck vertrieben und die Substanz nach Zusatz von 50 ccm Wasser mit 200 ccm Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wurde mit etwas Soda und dann mit 30 ccm Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Vertreiben des Aethers der Ester im Vakuum destilliert. Bei 10 mm gingen 2 ccm Vorlauf bis 175° über; die Hauptfraktion destillierte bei 175—182° und gab 33 g Ester; entsprechend 81 % der Theorie.

### *4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester (XII).*

25 g reiner m-Phenylen-diessigester werden in 100 ccm auf 0° gekühlter konz. Schwefelsäure gelöst. Innerhalb einer halben

[1]) Soc. **1928**, 2579; vgl. auch Soc. **1922**, 1565.

Stunde wird unter Umschwenken und weiterer Kühlung in Kältemischung eine Mischung von 57 ccm. konz. Salpetersäure (d=1,52) und 57 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Da zu Anfang starke Erwärmung bis auf etwa $+15^0$ eintritt, muss man zunächst sehr vorsichtig zutropfen; später kann man Portionen bis 5 ccm auf einmal zugeben und die Innentemperatur auf $-4^0$ halten. Man lässt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und giesst unter starkem Rühren in 3 L einer Eis-Wassermischung. Der zunächst schmierige Niederschlag erstarrt in einer halben Stunde zu einer körnigen Masse, die abgesaugt und auf Ton gepresst wird, wobei man etwa 41 g eines noch nicht ganz trockenen Nitrokörpers erhält.

Die Substanz wird in der vierfachen Menge (150 ccm) heissen Methylalkohols gelöst, filtriert und nach teilweisem Erkalten vorsichtig mit etwa 10 ccm Wasser versetzt, worauf bald eine schöne Krystallisation einsetzt. Nach Stehen über Nacht und Absaugen erhält man 20 g Dinitro-ester von Rohsmp. $79^0$. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf $82^0$, doch ist vorher ein Sintern zu beobachten.

Die methylalhoholische Mutterlauge gibt bei längerem Stehen in offener Schale bisweilen noch eine kleine Menge Krystalle; der Rest bleibt ölig. Die Aufarbeitung wird weiter unten beschrieben.

Der krystallisierte Dinitro-ester erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit einem aus 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol nach Davies und Hickox[1]) erhaltenen Produkt vom Smp. $83^0$, das ebenfalls vorher sinterte.

4,290 mg Subst. gaben 0,3166 ccm $N_2$ ($20^0$,717 mm)
$C_{14}H_{16}O_8N_2$ Ber. N 8,23 Gef. N 8,11 %

### Aufarbeitung der öligen Mutterlauge von der Nitrierung.

Das Oel wurde katalytisch mit Nickelkatalysator hydriert, wobei etwas mehr als die Hälfte der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Weder mit Pikrinsäure noch mit Essigsäureanhydrid liess sich aus der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden öligen Schmiere ein Derivat isolieren. Nachdem im Vakuum der Rest des anhaftenden Alkohols vertrieben war,

[1]) Soc. 121, 2640 (1922); zuerst erhalten von W. Borsche und H. Bahr, A. 402, 101 (1914).

wurde das Oel in Aether aufgenommen und in eine Krystallisationsschale gegossen. Nach einigen Tagen hatte sich eine dunkelbraune Schmiere gebildet, worin Kryställchen eingeschlossen waren. Mit kleinen Portionen Alkohol wurden die Krystalle vor der Schmiere befreit, auf Ton abgepresst und nochmals mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen. Smp. unscharf bei 196°, nach vorherigem Sintern. Alkali färbt die Substanz violett. Sechs Analysen gaben folgende Werte:

C 53,97 H 4,55 N 10,48
C 53,61 H 4,61 N 10,75
C 53,81 H 4,30 N 10,62

$C_{12}H_{12}O_5N_5$ (Formel XIII) Ber. C 54,54 H 4,54 N 10,56

Die dunkle Schmiere wurde mit 10 % Salzsäure aufgekocht, filtriert und der amorphe Rückstand auf dem Wasserbad in 10 % Natronlauge gelöst (blutrote Lösung), wiederum mit 10 % Salzsäure ausgefällt und diese Operation noch einmal wiederholt. Nach dem Trocknen auf Ton bleibt eine beinahe schwarze Substanz zurück. 2 g wurden in 20 ccm Eisessig aufgekocht und heiss filtriert, wobei noch viel Substanz auf dem Filter zurückbleibt. Aus dem Filtrat fällt eine dunkle braune Substanz aus, ohne eigentlichen Schmelzpunkt, mit ca. 5 % höherem Kohlenstoffwert. Bereits Spuren geben mit Alkali eine tief blutrote Farbe.

*4,6 Diamino-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester (XIV).*

20 g des vorgenannten Nitrokörpers werden in 350 ccm Alkohol gelöst und 15 ccm Wasser zugesetzt. Nach Zugabe von 40 g Nickelkatalysator schüttelt man 5 Stunden bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von geringem Ueberdruck, worauf die Aufnahme in Uebereinstimmung mit der Berechnung etwa 8 L beträgt.

Der abgesaugte Katalysator wird mit etwa 50 ccm Alkohol ausgewaschen, worauf man die vereinigten Filtrate unter vermindertem Druck bis beinahe zur Trockne abdestilliert. Nach dem Ausgiessen erstarrt die Masse bald zu einem gelblichen Krystallbrei, der in wenig warmem Chloroform gelöst wird. Man setzt nun portionsweise das doppelte Volum Petroläther zu, worauf sich weisse verfilzte Krystalle abscheiden, die nach einigem Stehen unter Kühlung mit Eiswasser abgesaugt werden. Die Ausbeute beträgt 12 g oder 74 % der Theorie. Das Produkt ist für die weitere Verarbeitung meist genügend rein. Zur Analyse wurde es mehrmals aus

demselben Lösungsmittelgemisch umkrystallisiert und zeigte den Smp. 68°.

4,969 mg Subst. gaben 10,928 mg $CO_2$ und 3,197 mg $H_2O$
4,420 mg Subst. gaben 0,4239 ccm $N_2$(22°, 714 mm)
$C_{14}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 59,95 H 7,19 N 9,99 %
Gef. C 59,98 H 7,20 N10,43 %

Das Amin gibt ein schön krystallisiertes gelbes Pikrat vom Smp. 135°.

Diacetyl-derivat (XV). 5 g des Diamins wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei Selbsterwärmung auftrat und das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei erstarrte. Nach dem Absaugen wurde das Acetylderivat aus 20 ccm Eisessig und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert; es zeigte den Smp. 187°.

4,595 mg Subst. gaben 10,005 mg $CO_2$ und 2,670 mg $H_2O$
4,385 mg Subst. gaben 0,3092 ccm $N_2$ (13°, 712 mm)
$C_{18}H_{24}O_6N_2$ Ber. C 59,32 H 6,59 N 7,69 %
Gef. C 59,38 H 6,50 N 7,88 %

### *2,6-Dioxo-tetrahydro-lin. m-benzo-dipyrrol (VIII, „m-Doppel-oxindol")*

5 g 4,6-Diamino-phenylen-1,3-diessigester (XIV) werden mit 20 ccm 10-proz. Salzsäure übergossen und 5 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach vorübergehender Lösung scheidet sich mit 80 bis 90 % Ausbeute ein nahezu farbloser Krystallbrei ab, der nach Erkalten abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Die Substanz wird aus der 25- bis 30-fachen Menge heisser 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert; auch aus Anilin kann sie umkrystallisiert werden. Sie zeigt von 255° an Dunkelfärbung und ist bei 300° ohne eigentliches Schmelzen völlig verkohlt[1]). Im auf 360° vorgeheizten Berl-Block schmilzt sie bei 365°. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Pyridin oder reinem Eisessig, sehr schwer löslich. Alle Angaben von Davies und Hickox können wir bestätigen. Rohprodukte lösen sich in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe, nach wiederholtem Umkrystallisieren bleibt die Färbung aus.

[1]) Nach Davies und Hickox Beginn des Sinterns bei etwa 300°, teilweises Schmelzen und völlige Zersetzung zwischen 300 und 350°, doch hängt der Zersetzungspunkt stark von der Art des Erhitzens ab.

4,095 mg Subst. gaben 9,550 mg $CO_2$ und 1,675 mg $H_2O$
4,365 mg Subst. gaben 0,6076 ccm $N_2$ (22°, 715 mm)
$C_{10}H_8O_2N_2$ Ber. C 63,82 H 4,27 N 14,89 %
Gef. C 63,60 H 4,58 N 14,81 %

Diacetyl-derivat (XVI)

Die Acetylierung verläuft im Gegensatz zum offenen Amin wenig glatt. 2 g Substanz wurden mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid 6 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei Dunkelfärbung auftrat. Nach Erkalten wurde aus Eisessig umkrystallisiert und zweimal aus chloroformischer Lösung (400-fache Menge Chloroform) mit dem doppelten Volum Petroläther umgefällt, worauf man nochmals aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisierte. Bei der Schmelzprobe trat bei hoher Temperatur allmähliche Verkohlung ein; beim Erhitzen in einem auf 290° vorgeheizten Berl-Block trat bei etwa 295° Schmelzen ein. Die Analyse stimmt auf ein Di-acetylderivat.

4,141 mg Subst. gaben 9,320 mg $CO_2$ und 1,685 mg $H_2O$
4,360 mg Subst. gaben 0,4287 ccm $N_2$(13°, 711 mm)
$C_{14}H_{12}O_4N_2$ Ber. C 61,74 H 4,41 N 10,39 %
Gef. C 61,40 H 4,55 N 10,34 %

*Kondensation des 2,6-Dioxotetrahydro-lin-m-benzo-dipyrrols mit Benzaldehyd (XVII).*

1 g Substanz wurde mit 4 g frisch destilliertem Benzaldehyd bis zum Sieden erhitzt, wobei nicht alles in Lösung ging. Nach der Zugabe von 8 Tropfen Piperidin trat sofort Rotfärbung ein und es wurde wiederum aufgekocht. Unter einer heftigen Reaktion entsteht schon in der Hitze ein dicker orangeroter Krystallbrei, der abgesaugt eine Ausbeute von ca. 1,4 g ergab.

0,5 g lösten sich nicht ganz in 40 ccm Eisessig in der Hitze. Nach dem Auskrystallisieren und Absaugen wurden die Krystalle nochmals in 40 ccm Eisessig gelöst und der nicht gelöste Anteil abfiltriert. Die aus dem Filtrat auskrystallisierte Substanz wurde gründlich mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Sie erwies sich als identisch mit dem Produkt von Davies und Hickox[1]). Smp. 315°.

[1]) Davies und Hickox loc. cit.

4,510 mg Substanz gaben 13,100 mg $CO_2$ und 1,905 mg $H_2O$
5,265 mg Substanz gaben 0,3582 ccm $N_2$ (15°, 700 mm)
$C_{24}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 79,12 H 4,39 N 7,69 %
Gef. C 79,22 H 4,73 N 7,43 %

Eine genaue Vorschrift zur Darstellung dieses Benzalderivates lässt sich sehr schwer angeben, da bei gleichem Arbeiten einmal das doppelseitig kondensierte Derivat, ein anderes Mal nicht vollständig kondensierte Präparate erhalten werden. Auch ein Präparat, hergesteilt nach der Vorschrift von Davies und Hickox, hatte einen Smp. von 344° anstatt 315° und einen zu niedrigen Kohlenstoffwert.

Diacetyl-derivat (XVIII)

0,5 g Dibenzal-derivat werden bei 100° in 16 ccm Essigsäureanhydrid und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst und 1 Minute bei dieser Temperatur gehalten. Das braungelbe Acetyl-derivat fällt schon in der Hitze reichlich aus. Umkrystallisiert aus Eisessig. Smp. 256°.

4,610 mg Substanz gaben 12,610 mg $CO_2$ und 1,830 mg $H_2O$
4,185 mg Substanz gaben 0,2528 ccm $N_2$ (19°, 712 mm)
$C_{28}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 74,98 H 4,50 N 6,26 %
Gef. C 74,60 H 4,44 N 6,62 %

*Kondensation des 2,6-Dioxotetrahydro-lin-m-benzo-dipyrrols mit Acetophenon (XIX).*

1 g Doppel-oxindol wurde mit 1,75 g Acetophenon (etwa 30 % Ueberschuss) und 5 Tropfen Piperidin im Bombenrohr während 8 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt löste sich im Gegensatz zum Windaus'schen Versuch[1]) nicht in etwa 5 ccm heissem Alkohol. Der Rückstand wurde abfiltriert, 0,4 g. In der 200-fachen Menge Alkohol lösten sich ca. $^2/_3$ dieser Substanz und es schieden sich daraus nach dem Filtrieren schwach gelbe glitzernde Kryställchen vom Smp. 356—358° aus. Diese ergaben folgende Analysenwerte:

4,963 mg Substanz gaben 10,915 mg $CO_2$ und 2,250 mg $H_2O$
2,933 mg Substanz gaben 0,342 ccm $N_2$ (23,5°, 746 mm)
$C_{26}H_{20}O_2N_2$ (doppelseitiges Kondensationsprodukt)
Ber. C 79,61 H 5,10 N 7,14

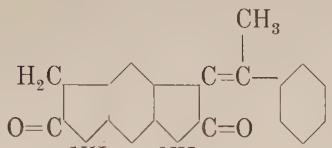
[1]) Analog: A. Windaus, H. Jensen und A. Schramme, B. **57**, 1875 (1924).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ (einseitiges Kondensationsprodukt)

Ber. C 74,48 H 4,83 N 9,44 %

Gef. C 59,98 H 5,07 N 13,17 %

Wahrscheinlich liegt hier leicht zersetztes Ausgangsmaterial vor.



XIX

Aus der alkolischen Lösung schied sich nach einigen Tagen Stehen eine gelbe Substanz aus vom Smp. 331°. Ausbeute 0,05 g. Die Analyse dieser nicht umkrystallisierten Substanz ergab folgende Werte:

4,590 mg Substanz gaben 12,400 mg $CO_2$ und 2,120 mg $H_2O$

2,420 mg Substanz gaben 0,192 ccm $N_2$ (22°, 757 mm)

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ (einseitiges Kondensationsprodukt)

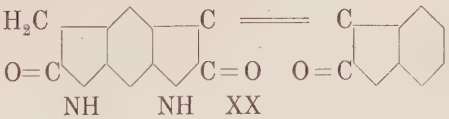
Ber. C 74,48 H 4,83 N 9,44 %

Gef. C 73,68 H 5,17 N 9,14 %

Diese Substanz dürfte das einseitig kondensierte Produkt der Formel XIX sein, das offenbar sehr leicht in Alkohol löslich ist.

### *Kondensation des 2,6-Dioxotetrahydro-lin-m-benzo-dipyrrols mit Isatin (XX).*

Nachdem Versuche, das Doppel-oxindol mit Piperidin als Kondensationsmittel mit Isatin zu kondensieren, zu keinem Resultat führten, wurde beim Arbeiten nach der Vorschrift von A. Wahl und P. Bagard[1]), welche Oxindol mit Isatin kondensierten, eine Substanz erhalten, die sehr wahrscheinlich das einseitig kondensierte Produkt (XX) ist.



XX

0,940 g (1/200 Mol) Doppel-oxindol und 1,5 g (1/100 Mol) Isatin wurden in 30 ccm Eisessig, dem man $^1/_2$ ccm. konz. Salz-

[1]) A. Wahl und P. Bagard C. r. **148**, 719 (1909).

säure zusetzte, während 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der grösste Teil der Substanz ging in Lösung und nach einiger Zeit schied sich ein rotbrauner, krystalliner Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde die Substanz filtriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,2 g Smp. über 480°, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Nitrobenzol, Dioxan, Eisessig, Anisol, Chloroform und Pyridin. Durch Extraktionsversuche im Soxhletapparat mit Aethylalkohol konnte sie auch nicht gelöst werden. Zwischen 250—300° ist sie sublimierbar, wobei sie sich aber zersetzt. Die Analysensubstanz wurde zur Reinigung mit Eisessig gekocht, heiss filtriert und mit Alkohol gewaschen. Mit Hydrosulfit liess sie sich verküpen, jedoch zieht sie nicht auf Baumwolle, und durch Durchleiten von Luft konnte sie aus der Küpe nicht wieder zurückgewonnen werden.

4,223 mg Substanz gaben 10,515 mg $CO_2$ und 1,310 mg $H_2O$
4,200 mg Substanz gaben 0,4725 ccm $N_2$ (21,5°, 738 mm)
5,342 mg Substanz gaben 0,5978 ccm $N_2$ (21°, 728 mm)
$C_{26}H_{14}O_4N_4$ (doppelseitiges Kondensationsprodukt)
Ber. C 69,96 H 3,14 N 12,56 %
$C_{18}H_{11}O_3N_3$ (einseitiges Kondensationsprodukt Formel XX)
Ber. C 68,14 H 3,47 N 13,25 %
Gef. C 67,91 H 3,47 N 12,66; 12,45 %

*Monobrom-derivat des 2,6-Dioxotetrahydro-lin-m-benzodipyrrols (XXI).*

0,5 g des Doppel-oxindols wurden in 25 ccm 50-proz. Eisessig bei 95° gelöst und hierzu bei 78° 2 g Brom (beinahe 10 Mol) gelöst in 5 ccm 50-proz. Eisessig in 5 Portionen innert kurzer Zeit unter Rühren hinzugetropft. Bereits bei dem Zusatz der ersten Bromtropfen fiel ein Niederschlag aus. Nach drei Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde der gelbweisse Niederschlag abgenutscht, was längere Zeit in Anspruch nahm. Noch feucht wurde der Niederschlag in 15 ccm Alkohol suspendiert, aufgekocht und nach dem Erkalten wiederum filtriert. Ausbeute 0,3 g. Aus den wässrigen Mutterlaugen konnten noch 0,2 g gewonnen werden. Die mit Alkohol gereinigte noch amorphe Substanz wurde analysiert.

6,760 mg Substanz gaben 4,660 mg AgBr
$C_{10}H_7O_2N_2Br$ Ber. 29,96 % Br
Gef. 29,34 % Br.

*Versuch zur Darstellung eines Dibrom-derivates des 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin-m-benzo-dipyrrols.*

0,5 g Substanz in 25 ccm Eisessig gelöst wurden portionenweise in 10 Minuten zu einer Lösung von 2 g Brom (beinahe 10 Mol) in 5 ccm Eisessig bei einer Temperatur von 75° zugesetzt. Es wurde nur eine ganz geringe Niederschlagsbildung beobachtet und nachdem alle Substanz zugesetzt war, war die Lösung völlig klar. Nun wurde noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag in Wasser gegossen, schied sich das Brom-derivat zuerst ölig, dann aber bald in schönen gelbbraunen Kryställchen in guter Ausbeute ab. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Eisessig und Wasser im Verhältnis von 1 : 2 zeigte die Substanz den Smp. von ca. 375° im auf 360° vorgeheizten Berl-Block. Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich. Es geht aber deutlich aus den Analysen hervor, dass wiederum nur ein Bromatom eingeführt worden ist und dass offenbar eine Oxydation stattgefunden hat.

4,801 mg Substanz gaben 6,446 mg $CO_2$ und 1,081 mg $H_2O$
3,827 mg Substanz gaben 0,2892 ccm $N_2$ (21°, 728 mm)
8,528 mg Substanz gaben 5,125 mg AgBr

$C_{10}H_6O_2N_2Br_2$ (Dibrom-derivat)
Ber. C 33,89 H 1,73 N 8,09 O 10,04 Br 46,24 %

$C_{10}H_7O_2N_2Br$ (Monobrom-derivat)
Ber. C 44,94 H 2,62 N 10,49 O 11,99 Br 29,96 %
Gef. C 36,61 H 2,52 N 8,40 O 23,72 Br 26,56 %

## B. Weitere Derivate des Xylylendicyanids und der Phenylendiessigsäure.

*Nitrierungsversuche mit m-Phenylen-di-acetonitril.*

1) 2 ccm Dicyanid wurden bei —16° in 8 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Temperatur wieder auf —15° gesunken war, wurde in kleinen Portionen eine Mischung von 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 10 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt. Bei der Zugabe der ersten Portion stieg die Temperatur rasch an von —15° bis 50°. Es wurde bis —12° abgekühlt und wiederum eine kleine Portion der Säuremischung zugesetzt. Es

trat eine heftige Reaktion ein unter Aufspritzen der Reaktionsmasse. Nach 3 Stunden Stehen in Kältemischung war die Temperatur 4°. Es trat Gasentwicklung auf und die Reaktionsmasse wurde dickflüssig. Bei weiterem tropfenweise Zusatz der Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung stieg die Temperatur anfangs bis 10° an, um dann konstant bei —8° zu bleiben. Die Gasentwicklung hatte sich verstärkt und die Masse wurde immer zähflüssiger. Eine kleine Probe in Wasser gegossen erstarrte zu einem amorphen Niederschlag. Als etwa die Hälfte der Säuremischung zugegeben war, wurde der Versuch unterbrochen, die Hälfte des Reaktionsgemisches in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Eine Probe des Filtrates wurde alkalisch gemacht und aufgekocht, wobei Ammoniak entwickelt wurde.

Die zweite Hälfte der Reaktionsflüssigkeit wurde nach 24 Stunden in Wasser gegossen. Der Niederschlag war verharzt und im Filtrat trat immer noch Gasentwicklung auf. Der Versuch wurde daher nicht weiter verfolgt.

2) 4 ccm Dicyanid wurden unter Kühlung mit Kältemischung tropfenweise zu 16 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,52) gegeben, sodass die Temperatur nicht über —3° stieg. Nach 6 Stunden Stehen, zuerst in Kältemischung, dann in Wasser, wurde auf Eis gegossen und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag war die Substanz fest. Ausbeute 3,75 g, stark braun gefärbt und noch etwas schmierig.

5 g dieser Rohsubstanz wurden in warmem, nicht kochendem Alkohol gelöst, filtriert und in einer flachen Krystallisierschale krystallisieren gelassen. Ausbeute 3 g. Wiederum gelöst in 90 ccm Alkohol. Die Krystalle waren immer noch sehr schmierig.

Es wurde deswegen versucht, die Rohsubstanz zuerst mit Aether anzureiben, z. B. wurden 5 g Substanz mit 50 ccm Aether in Mörser verrieben und abgesaugt. Ausbeute 3,9 g. Diese wurden mit 40 ccm Aether verrieben, abfiltriert und dann in absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3,450 g.

6 g so vorgereinigte Substanz wurden in 180 ccm kochendem absolutem Alkohol gelöst und filtriert. Die Krystallisation setzte bald ein, aber die Krystalle waren wieder von einer Schmiere umgeben. Mit der Pinzette wurden die besten Krystalle herausgelesen und mit Aether gewaschen. Sie waren gelb und immer noch mit einer Schmiere überzogen. In Aceton sind sie sehr leicht löslich.

Ein Teil wurde in Aceton kalt gelöst und tropfenweise Petroläther zugesetzt. Zuerst zeigte sich eine Trübung, die aber bald wieder verschwand. Nachdem zirka die fünffache Menge Petroläther zugesetzt worden war, bildeten sich zwei Schichten. Nach kräftigem Schütteln trat Krystallisation ein; Smp. 86°. Die Substanz ist hygroskopisch.

4,080 mg Substanz gaben 8,605 mg $CO_2$ und 1,175 mg $H_2O$
4,392 mg Substanz gaben 0,770 ccm $N_2$ (25,5°, 744 mm)
$C_{10}H_7O_2N_3$ (Mononitro-derivat) Ber. C 59,70 H 2,44 N 19,95 %
$C_{10}H_6O_4N_4$ (Dinitro-derivat) Ber. C 48,78 H 3,48 N 22,76 %
Gef. C 57,53 H 3,22 N 19,63 %

Die Analysendaten stimmen am besten mit denjenigen des Mononitro-derivates (XXII) überein.

Versuche zur katalytischen Hydrierung dieses Derivates unter den gleichen Bedingungen wie das m-Phenylen-di-acetonitril schlugen fehl. Es wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

### *Kondensation von m-Phenylen-di-acetonitril mit Nitrosodimethylanilin.*

5 g m-Phenylen-di-acetonitril wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und 6 g (berechnete Menge) Nitrosodimethylanilin zugegeben[1]). Das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und 9 Tropfen 30 % Natronlauge zugesetzt, worauf sofort eine heftige Reaktion unter Aufschäumen der Flüssigkeit und Bildung von dunkelroten Krystallen eintrat. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert. Ausbeute 2 g.

Nach zweitägigem Stehen hatte sich abermals ein Niederschlag gebildet. Ausbeute 1,2 g. Das Filtrat wurde nochmals mit Lauge versetzt und aufgekocht, wobei noch 1,5 g eines etwas weniger reinen Produktes gewonnen werden konnte. Die Substanz kann aus Dioxan oder Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Smp. 150°; dunkelrote Nädelchen.

4,324 mg Substanz gaben 0,7098 ccm $N_2$ (21,5°, 732 mm)
$C_{26}H_{24}N_6$ (siehe Formel XXIII, S. 10) Ber. N 20,00 %
Gef. N 19,64 %

[1]) Analog: P. Ehrlich und F. Lachs B. **32**, 2344 (1899).

*Abspaltung des Nitrosodimethylanilinrestes.*

1) 0,8 Substanz wurden in 20 ccm 10 % Schwefelsäure kurz aufgekocht, wobei nicht alles in Lösung ging. Jedoch trat bald Gelbfärbung und Niederschlagsbildung ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Ausbeute trocken 0,260 mg. Aus einer quantitativen Stickstoffanalyse ging hervor, dass der entstandene Körper praktisch stickstoff-frei war.

Titration: 100 mg des neuen Körpers wurden in 20 ccm 1/10 N NaOH gelöst und mit 1/10 N Säure zurücktitriert.

Verbraucht 8,5 ccm Säure. Zur Neutralisation des Körpers waren somit 11,5 ccm Lauge nötig.

Zur Neutralisntion von 100 mg Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ werden 0,046 g NaOH verbraucht. 1 ccm 1/10 N NaOH entspricht 0,004 g. 11,5 ccm entsprechen 0,046 ccm, was genau mit dem Analysenresultat übereinstimmt.

Es hat also eine völlige Hydrolyse bis zur Isophtalsäure stattgefunden.

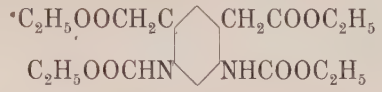
2) 2 g des Kondensationsproduktes wurden in 60 g 10 % alkoholische Schwefelsäure suspendiert und während 15 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war die Substanz noch grösstenteils ungelöst und nicht merklich verändert. Ein schwacher Blausäuregeruch machte sich bemerkbar. Es wurden dann noch 60 g Alkohol zugegeben und soviel Säure, dass die Konzentration ca. 20 % betrug. Beinahe alle Substanz ging nun in Lösung. Nach 1 Stunde Schütteln hatte sich äusserlich nichts verändert, jedoch war der Geruch nach Blausäure jetzt sehr deutlich. Nach weiteren 5 Stunden trat nicht die geringste Aenderung ein. Beim Ausgiessen in $^1/_2$ L Wasser fiel nichts aus.

*4,6-Di-(carbäthoxyamino)-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester (XXIV)*
*aus 4,6-Diamino-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester.*

1 g Substanz wurde in 5 ccm Pyridin gelöst, worin sie sehr leicht löslich ist. Unter Kühlung liess man 1 ccm Chlorkohlensäureester (ber. 0,7 ccm) unter Rühren hinzutropfen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg einen Augenblick auf 10° an, und und bei der Zugabe eines jeden Tropfens bildete sich ein weisser,

käsiger Niederschlag, der, nachdem ca. 0,6 ccm Chlorkohlensäureester zugeflossen waren, nicht mehr in Lösung ging. Nachdem 1 ccm zugegeben war, wurde 4 Stunden stehen gelassen und abfiltriert. Die Ausbeute an nicht ganz trockener Substanz war 2 g. Smp. 110°. Der neuentstandene Ester ist löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. Unlöslich ist er in Wasser. Er lässt sich am besten umkrystallisieren aus einer Eisessig-Wassermischung im Verhältnis 1 : 2. Nach zweimaligem Umkrystallisieren hatten sich schöne weisse Nädelchen gebildet von Smp. 140°.

4,970 mg Substanz gaben 10,300 mg $CO_2$ und 2,930 mg $H_2O$
3,667 mg Substanz gaben 0,2107 ccm $N_2$ (19°, 740 mm)
$C_{20}H_{28}O_8N_2$ Ber. C 56,60 H 6,60 N 6,60 %
Gef. C 56,52 H 6,60 N 6,54 %



XXIV

Bei einem Versuch, aus diesem Urethan ein Oxim darzustellen mit Aethylnitrit bei Gegenwart von Natriumalkoholat, wurde eine hellbraune, amorphe Substanz erhalten, die nicht völlig krystallinisch erhalten werden konnte. Nach zweimaligem, sehr verlustreichem Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Wasser im Verhältnis 2 : 1 erhielten wir eine Substanz von Smp. 130°, deren Analyse darauf schliessen liess, dass zwar zwei Oximgruppen eingeführt waren, aber vermutlich unter Verseifung der Essigsäureester-Gruppen und Abspaltung des Kohlensäurerestes.

### *4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure (XXVI) aus 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester (XII).*

12 g des Esters wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und 20 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach vierstündigem Kochen am Rückkühler wurde in 400 ccm Wasser gegossen und kleine Verunreinigungen durch Filtrieren durch einen Faltenfilter entfernt. Dann wurde die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ccm kaltem Wasser suspendiert und abgesaugt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser betrug die Ausbeute 10 g. Dieses Rohprodukt wurde zur

Darstellung des 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure-di-chlorids verwendet.

*4,6 Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure-dichlorid (XXV) aus 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure (XXVI).*

5 g Dinitro-phenylen-diessigsäure wurden mit 22 ccm frisch destilliertem Thonylchlorid übergossen, wobei eine lebhafte Reaktion einsetzte. Nach 40 Minuten langem Kochen am Rückflusskühler wurde über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag hatten sich schöne durchsichtige Kryställchen gebildet, welche abfiltriert wurden. Ausbeute 3,6 g, Smp. 139° unter Verpuffen. Umkrystallisiert aus Benzol blieb der Schmelzpunkt gleich. Aus der Mutterlauge konnte kein Chlorid mehr isoliert werden.

4,805 mg Substanz gaben 6,690 mg $CO_2$ und 0,840 mg $H_2O$
5,397 mg Substanz gaben 0,4028 ccm $N_2$ (25°, 741 mm)
10,591 mg Substanz gaben 9,275 mg AgCl
$C_{10}H_6O_6N_2Cl_2$ Ber. C 37,38 H 1,87 N 8,72 Cl 22,12 %
Gef. C 37,96 H 1,96 N 8,34 Cl 21,66 %

*Versuche zur Darstellung von 4,6-Dinitro-1,3-di-phenacyl-benzol durch Umsetzung des Säurechlorids mit Benzol nach Friedel-Crafts.*

1,5 g fein pulverisierte Substanz wurden in 15 ccm thiophenfreiem Benzol suspendiert und portionenweise 1,7 g (2,2 Mol) sublimiertes Eisenchlorid zugegeben[1]). Es trat in der Kälte nur eine schwache Reaktion ein. Beim Erwärmen verschmierte das Ausgangsmaterial und es konnte sonst nur Anorganisches isoliert werden.

Da die Substanz nur zum kleinsten Teile gelöst war, wurde in den beiden nächsten Versuchen mehr Lösungsmittel zugesetzt. Einmal wurde 1 g Substanz in 10 ccm thiophenfreiem Benzol und 30 ccm Acetylentetrachlorid umgesetzt, das andere Mal 1 g Substanz in 40 ccm thiophenfreiem Benzol. Beide Male wurde 1 g Aluminium-chlorid zugesetzt. Der letzte Versuch verlief wie folgt: innert 5 Minuten wurde das Aluminiumchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch färbte sich unter Chlorwasserstoffentwicklung zuerst braungelb, dann gelbgrün und schliesslich dunkelblau. Unter

[1]) Analog: Max Boëtius und Hans Römisch, B. **68**, 1924 (1935).

Feuchtigkeitsabschluss wurde 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, $^1/_4$ Stunde auf 50° erwärmt. Nach der Aufarbeitung blieb ein Oel zurück, das bald erstarrte, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, Smp. ca. 80°. Die geringe Substanzmenge erlaubte keine weiteren Untersuchungen, jedoch ist die Substanz nicht mit dem Keton von Smp. 171° identisch.

*Anilid der 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure.*

In ätherischer Lösung bildet das Säurechlorid mit Anilin ein Anilid, das umkrystallisiert aus Nitrobenzol den Smp. 267° hat, schwach gelbes Krystallpulver.

4,979 mg Substanz gaben 11,080 mg $CO_2$ und 1,860 mg $H_2O$
3,175 mg Substanz gaben 0,364 ccm $N_2$ (24°, 746 mm)
$C_{22}H_{18}O_6N_4$ Ber. C 60,84 H 4,17 N 12,93 %
Gef. C 60,56 H 4,15 N 12,90 %

## C. Darstellung und Reaktionen des m-Phenylen-di-äthylamins.

*m-Phenylen-di-äthylamin (Formel XXVIII).*

10 g reines m-Phenylen-di-acetonitril[1]) werden in 100 ccm absolutem Alkohol, der zuvor unter Kühlung mit Ammoniak gesättigt war, gelöst und in einer auf 200 Atm. geprüften Stahlbombe mit 20 g Nickelkatalysator[2]) versetzt. Nachdem der Stickstoff und etwa eingetretene Luft durch Einpressen von 20 bis 30 Atm. Wasserstoff und Wiederablassen verdrängt ist, füllt man Wasserstoff von 70 Atm. Druck ein. Darauf erwärmt man im Schüttelofen innerhalb einer Stunde auf 90—100°, worauf man die Heizung abstellt.

Der Druck steigt in den ersten Minuten des Anheizens infolge rascher Absorption entweder gar nicht oder höchstens um 2 Atm. und fällt dann bald auf etwa 28—30 Atm.[3]).

[1]) Dargestellt nach A. F. Titley, Soc. **1926**, 514; vgl. auch Ruggli, Bussemaker und Müller, Helv. **18**, 617 (1935). Die Hydrierung kann natürlich auch mit grösseren Mengen vorgenommen werden.

[2]) Nach H. Rupe, Helv. **2**, 212 (1919). Die Mengen beziehen sich auf rohen Nickeloxyd-Katalysator einschliesslich Tonpulver. Den im Ofen reduzierten Katalysator lässt man für unsere Versuche im Stickstoffstrom erkalten.

[3]) Nach Erkalten abgelesen; der Enddruck ist natürlich von den Dimensionen der Bombe abhängig.

Nach dem Oeffnen wird der abgesaugte Katalysator mit absolutem Alkohol gewaschen und das gesamte Filtrat an der Pumpe unter Ausschluss von Kohlendioxyd[1]) (Natronkalkrohr) auf 15 ccm abdestilliert. Die folgende Destillation im Vakuum gibt nach Entfernung des restlichen Alkohols 6 g oder 57 % der Theorie an Diamin, das unter 10 mm Druck bei 150—154° übergeht und bei der Rektifikation den Sdp. 15 mm 156—157° bezw. Sdp. 10 mm 152—153° zeigt. Wasserklares Oel. Bei der Verwendung eines uns von einem Kollegen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellten Nickelkatalysators war die Ausbeute an Diamin unter sonst gleichen Bedingungen beinahe 82 % der Theorie.

4,404 mg Subst. gaben 11,850 mg $CO_2$ und 3,925 mg $H_2O$
2,465 mg Subst. gaben 0,3635 ccm $N_2$ (17,5°, 738 mm)
$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. C 73,10 H 9,83 N 17,06 %
Gef. C 73,38 H 9,97 N 17,10 %

Der Rückstand beträgt 3 g, ist löslich in Alkohol und gibt mit alkoholischem Chlorwasserstoff ein anscheinend amorphes Chlorhydrat, das bisher nicht gereinigt werden konnte. Der Stickstoffwert des rohen Chlorhydrates wie der Platinwert des Platinsalzes weisen mit Sicherheit auf ein sekundäres Amin hin.

Di-chlorderivat.

Das rein weisse Di-chlorhydrat des Diamins krystallisiert momentan beim Zusatz von alkoholischer Salzsäure; nach Umlösen aus der 25-fachen Menge Alkohol Smp. 300—302° (im Block, etwas unscharf).

$C_{10}H_{16}N_2$, 2HCl, $H_2O$ Ber. C 47,06 H 7,84 N 10,98 Cl 27,84 %
Gef. C 47,30 H 7,94 N 10,44 Cl 27,41 %

Das schwerlösliche Platinsalz zeigt den Zersp. 242° (Gasentw.).

Di-benzoylderivat (XXIX).

Das di-benzoylderivat, aus dem Diamin mit 10-proz. Natronlauge und Benzoylchlorid dargestellt, wird aus 50-proz. Essigsäure (1 g : 30 ccm) umkrystallisiert und bildet farblose schillernde Blättchen vom Smp. 181°.

5,132 mg Subst. gaben 14,520 mg $CO_2$ und 2,880 mg $H_2O$
2,997 mg Subst. gaben 0,207 ccm $N_2$ (17,5°, 725 mm)
$C_{24}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 77,38 H 6,50 N 7,53 %
Gef. C 77,16 H 6,28 N 7,77 %

[1]) Die hier beschriebenen Basen werden an der Luft trüb bezw. fest durch Carbonatbildung.

Diacetyl-derivat (XXX)

Das Di-acetyl-Derivat des Diamins bildet sich momentan unter heftiger Reaktion und starker Erwärmung, wenn das Diamin mit Essigsäureanhydrid übergossen wird. Das Diacetyl-derivat bildet ein klares, honiggelbes Oel, das auch nach tagelangem Stehen nicht krystallisiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde auf einem grossen Uhrglas zur Trockne eingedunstet, wobei das Oel vollkommen erstarrte. Mit Alkohol versetzt, verschmierte es von neuem. In Petroläther ist das Derivat schwer löslich. Es wurde nun Chloroform zugegeben, bis die Substanz beim Erhitzen auf dem Wasserbad gerade in Lösung ging. Dann wurde Petroläther zugesetzt bis zu dem Punkt, wo die Niederschlagsbildung auftrat. Das Becherglas wurde in Kältemischung gestellt und der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt. Smp. 118 °.

3,990 mg Substanz gaben 9,840 mg $CO_2$ und 2,915 mg $H_2O$
5,375 mg Substanz gaben 0,5498 ccm $N_2$ (15°, 687 mm)
$C_{14}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 67,74 H 8,07 N 11,39 %
Gef. C 67,26 H 8,17 N 10,96 %

*Monosulfat des Phenylen-β,β'-di-äthylamins.*

Aus einer kleinen Vorprobe ging hervor, dass sich bei Zusatz von Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Diamins ein Niederschlag bildet, der aber bei der Hinzugabe weiterer Mengen Schwefelsäure wieder in Lösung geht. Ein genauer Versuch gab folgendes Resultat:

5 g Phenylen-β,β'-di-äthylamin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, und man liess portionenweise eine Lösung von 7 g konzentr. Schwefelsäure in 70 ccm Alkohol zufliessen. Nachdem 32 ccm der alkoholischen Schwefelsäure zugegeben waren, wurde eine Probe von 1 ccm der Reaktionsflüssigkeit herausgenommen und dazu vorsichtig weiter Schwefelsäure zugesetzt. 0,3 ccm gaben noch einen Niederschlag, weitere 0,2 ccm nicht mehr. Da die Gesamtmenge der Flüssigkeit 42 ccm beträgt, so wären somit noch $42 \times 0{,}3 = 12{,}6$ ccm der alkoholischen Schwefelsäure zur weiteren Niederschlagsbildung nötig. Es waren bereits 32 ccm zugesetzt, zusammen also 44,6 ccm, während zur Darstellung des Disulfates theoretisch 60 ccm der alkoholischen Schwefelsäurelösung verbraucht werden müssten.

Nachdem noch 12,6 ccm alkoholische Schwefelsäurelösung zugegeben waren, wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, und die schneeweisse, krystallisierte Substanz analysiert.

4,210 mg Substanz gaben 7,005 mg $CO_2$ und 2,755 mg $H_2O$
4,373 mg Substanz gaben 0,4126 ccm $N_2$ ($21^0$, 731 mm)
$C_{10}H_{16}N_2, 2H_2SO_4$ Ber. C 33,34 H 5,56 N 7,78 %
$C_{10}H_{16}N_2, H_2SO_4$ Ber. C 45,80 H 6,87 N 10,69 %
Gef. C 45,38 H 7,32 N 10,54 %

Es liegt also das Monosulfat, ein schneeweisses Pulver, vor.

*1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-dinitrobenzol (XXXI).*

5,5 g Phenylen-$\beta,\beta'$-di-äthylamin wurden portionenweise in 33 ccm gekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Es bildeten sich harte Klumpen des Monosulfates, die durch Zerreiben mit einem Glasstab und Erwärmen bis auf $40^0$ wieder in Lösung gebracht wurden. Nachdem alle Substanz gelöst war, wurden tropfenweise 15,4 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,52) — das ist ca. das fünffache der berechneten Menge — zur Einführung von zwei Nitrogruppen zugegeben, und zwar unter Kühlung in Kältemischung. Die Temperatur war meistens um $0^0$; momentan stieg sie bis auf $10^0$ an. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und auf Eis gegossen, wobei keine Ausscheidung stattfand. Unter Kühlung mit Eis wurde es dann deutlich alkalisch gemacht und mit einem kleinen Ueberschuss an Benzoylchlorid unter kräftigem Rühren benzoyliert. Das Benzoyl-derivat scheidet sich anfänglich klumpig ab und lässt sich durch Anreiben mit Alkohol reinigen. Eine kleine Menge konnte aus wenig Anisol umkrystallisiert werden. Dies wurde zweimal wiederholt und filtriert. Die Substanz war dann noch nicht ganz weiss. Smp. $238^0$. Ausbeute an Rohsubstanz 11 g.

3,930 mg Substanz gaben 9,050 mg $CO_2$ und 1,712 mg $H_2O$
3,526 mg Substanz gaben 0,388 ccm $N_2$ ($23^0$, 740 mm)
$C_{24}H_{22}O_6N_4$ Ber. C 62,34 H 4,76 N 12,12 %
Gef. C 62,80 H 4,87 N 12,45 %

In grösseren Mengen liess sich die Substanz aus Anisol nicht gut umkrystallisieren, da sie auch aus konzentrierten Lösungen nicht mehr auskrystallisierte. Es wurden deswegen die Hydrierungen mit der Rohsubstanz vorgenommen.

*Katalytische Hydrierung*
*des 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-dinitro-benzols.*

1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4-amino, 6-nitro-benzol (XXXIV)

1) 5 g Rohstanz wurden in 200 ccm Alkohol und 60 ccm Essigester gelöst und mit 10 g Nickelkatalysator[1]) versetzt. Dann wurde auf der Schüttelmaschine Wasserstoff unter schwachem Ueberdruck eingeleitet.

Innert $4^1/_2$ Stunden wurden 730 ccm Wasserstoff aufgenommen. Am nächsten Tag innert $2^1/_2$ Stunden nur noch 20 ccm. Für die Reduktion beider Nitrogruppen wurden 1450 ccm Wasserstoff berechnet.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde im Stickstoffstrom fast zur Trockne eingeengt, wobei sich die Substanz krystallinisch ausschied. Beim Herauslösen mit Alkohol verschmierte sie aber stark, und die schmierigen Nebenprodukte waren schwer zu entfernen. Für die Analyse wurde eine kleine Menge zwei Mal aus Anisol umkrystallisiert und filtriert. Leuchtende gelbe Substanz von Smp. 198—199°.

4,920 mg Substanz gaben 12,040 mg $CO_2$ und 2,460 mg $H_2O$
4,564 mg Substanz gaben 0,515 ccm $N_2$ (19,5°, 741 mm)
$C_{24}H_{26}O_{42}N_4$ (Diamino-derivat)
Ber. C 71,64 H 6,47 N 13,93 %
$C_{24}H_{24}O_5N_4$ (Monoamino-derivat)
Ber. C 66,66 H 5,58 N 12,96 %
Gef. C 66,74 H 5,59 N 12,84 %

Es ist also nur eine Nitrogruppe reduziert und das 1,3 Di-(benzoylamino-äthyl)-4-amino,6-nitro-benzol (XXXIV) entstanden.

Acetyl-derivat (XXXV).

Das Acetyl-derivat wird gebildet beim Aufkochen der halbseitig reduzierten Substanz mit Essigsäureanhydrid. Jedoch ist das Derivat anfangs ölig, und es wird erst nach Verlauf von einigen Stunden fest. Smp. 197°.

3,963 mg Substanz gaben 9,606 mg $CO_2$ und 1,956 mg $H_2O$
3,662 mg Substanz gaben 0,3655 ccm N (19°, 748 mm)
$C_{26}H_{26}O_5N_4$ Ber. C 65,82 H 5,49 N 11,82 %
Gef. C 66,11 H 5,52 N 11,48 %

[1]) Nach H. Rupe, Helv. 2, 212 (1919). Die Mengen beziehen sich auf rohen Nickeloxyd-Katalysator einschliesslich Tonpulver.

2) 5 g Rohsubstanz wurden in 200 ccm Alkohol und 60 ccm Essigester gelöst und mit 10 g Nickelkatalysator versetzt. Dann wurde auf der Schüttelmaschine unter Erwärmen bis auf 50° Wasserstoff mit schwachem Ueberdruck eingeleitet.

Innert 5 Stunden wurden bei einer Temperatur von 50° 1250 ccm Wasserstoff aufgenommen. Für die Reduktion von 2 Nitrogruppen sind 1450 ccm Wasserstoff nötig.

Nach der Aufarbeitung wie bei Versuch 1) ergab die Analyse der weissen Substanz vom Smp. 234—235° folgende Analysenwerte:

4,713 mg Substanz gaben 12,040 mg $CO_2$ und 2,740 mg $H_2O$
3,23 mg Substanz gaben 0,378 ccm $N_2$ (25°, 737 mm)
$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (Diamino-derivat)
Ber. C 71,64 H 6,47 N 13,93 %
Gef. C 69,67 H 6,51 N 13,00 %

Die Substanz war noch nicht ganz rein. Es sind jedoch sicher die beiden Nitrogruppen reduziert, was noch deutlicher aus der Analyse des Acetyl-derivates hervorgeht.

Acetyl-derivat (XXXIII).

Dieses Derivat wurde hergestellt durch kurzes Aufkochen des Diamins mit Essigsäureanhydrid und hat den Smp. 245—246°.

4,595 mg Substanz gaben 11,345 mg $CO_2$ und 2,480 mg $H_2O$
3,594 mg Substanz gaben 0,3538 ccm $N_2$ (22°, 747 mm)
$C_{28}H_{30}O_4N_4$ Ber. C 69,13 H 6,17 N 11,52 %
Gef. C 68,91 H 6,18 N 11,20 %

3) 10 g Rohsubstanz wurden in 400 ccm Alkohol und 120 ccm Essigester gelöst. Es wurden 20 g Katalysator zugegeben, und unter Schütteln wurde Wasserstoff eingeleitet. Innert $5^1/_2$ Stunden wurden 1500 ccm Wasserstoff aufgenommen bei 60° (berechnet für 2 Nitrogruppen 2900 ccm)). Beim Einengen im Vakuum, wobei die Kapillare mit einem Natronkalkrohr versehen waren, konnten nur 2 g Substanz gewonnen werden. Die Substanz wurde aus Anisol umkrystallisiert.

5,237 mg Substanz gaben 12,735 mg $CO_2$ und 2,430 mg $H_2O$
$C_{24}H_{24}O_4N_4$ (Monoamino-derivat)
Ber. C 66,66 H 5,58 N 12,96 %
Gef. C 66,32 H 5,19

Die Substanz ist somit nur einseitig reduziert worden, trotzdem die Hydrierung unter Erwärmen durchgeführt wurde. Auch bei weiteren Versuchen konnte das Diamino-derivat durch katalytische Hydrierung nicht wieder erhalten werden.

### *Chemische Reduktion des 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-dinitro-benzols.*

19 g Rohsubstanz wurden in 400 ccm gelöst und durch ein Faltenfilter filtriert. Auf dem Filter blieb ein Rückstand von 0,2 g zurück.

Man erwärmt auf dem Wasserbad eine Lösung von 115 g krystallisiertem Ferrosulfat in 350 ccm Wasser mit einigen Tropfen 10-proz. Salzsäure. Dann tropft man unter mechanischem Rühren innert 20 Minuten obengenannte Lösung von 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-dinitro-benzol und 115 ccm konz. wässriges Ammoniak gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern zu. Dann wurde noch $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad gerührt und eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur. Der schwarze Eisenoxydschlamm wurde abgesaugt und noch feucht im Soxhletapparat während 8 Stunden mit Aceton extrahiert. Nach dem Verjagen des Acetons bildeten sich zwei Schichten, unten ein dunkles Oel und oben Wasser. Das Wasser wurde entfernt und das Oel mit Essigsäureanhydrid versetzt. Alsbald trat Erwärmung ein und das Reaktionsgemisch erstarrte zu einer hellbraunen Masse. Sie wurde in 100 ccm einer Mischung von Eisessig und Wasser im Verhältnis von 2 : 1 gelöst und filtriert. Dem Filtrat wurden 30 ccm Wasser beigegeben. Man liess es über Nacht stehen, wobei sich das Acetyl-derivat beinahe weiss und analysenrein ausschied. Nach dem Absaugen und wiederholten Auswaschen mit Alkohol konnten 5 g Substanz gewonnen werden vom Smp. 245—246°. Dieser Schmelzpunkt entspricht dem Schmelzpunkt des Acetyl-derivates aus 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-diamino-benzol, das wir bei der katalytischen Hydrierung des entsprechenden Dinitro-derivates erhalten hatten. Eine Mischschmelzpunktprobe zeigte keine Depression.

### *Verseifungs- und Sublimationsversuche mit 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-diamino-benzol.*

Kleine Proben der obengenannten Substanz wurden mit überschüssiger konz. Salzsäure bei 110° im Bombenrohr 5 –16 Stunden

erhitzt. Die Benzoesäure hatte sich dann in schönen Krystallen ausgeschieden. Es zeigte sich im übrigen, dass die Abspaltung der Benzoesäure auch bereits bei vierstündigem Kochen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad bewerkstelligt werden konnte.

Nach dem Abfiltrieren der Benzoesäure wurde das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, wobei eine dunkelgefärbte klebrige Substanz zurückblieb, welche mit Aether gewaschen wurde. Im Exsikkator wurde die Substanz allmählich fester. Wenn die Substanz auch nur einige Stunden der Luft ausgesetzt wurde, so verflüssigte sie sich vollständig. Nach ca. zehntägigem Verbleiben im Exsikkator war das Chlorhydrat zu einem mikrokrystallinen hellen braunen Kuchen erstarrt.

Mit dem getrockneten Chlorhydrat wurden einige Sublimationsversuche gemacht, um durch Abspaltung von Ammoniak einen Ringschluss zu bewirken. Das Chlorhydrat wurde mit der fünffachen Menge Kupferpulver gemischt und in einem kleinen wassergekühlten Sublimationsapparat auf 200—250° erhitzt. Eine kleine, zweifach sublimierte Probe hatte folgenden Stickstoffwert:

2,474 mg Substanz gaben 0,487 ccm $N_2$ (20°, 739 mm)

$C_{10}H_{12}N_2$ Ber. N 17,50 %
$NH_4Cl$ Ber. N 26,17 %
Gef. N 22,25 %

### *Versuch zur Darstellung eines Alkohols aus Phenylen-β,β'-di-äthylamin*[1]).

6 g Diamin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und vorsichtig, in kleinen Portionen, 10,25 g Natriumnitrit (etwas mehr als 4 Mol), in 15 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Durch Wasserkühlung wurde ein zu starkes Ansteigen der Temperatur verhütet, da sonst die Reaktion sehr heftig unter starkem Aufbrausen der Reaktionsflüssigkeit vor sich geht.

Nachdem sich das Reaktionsprodukt nach einigem Stehen als eine ölige hellbraune Schicht abgeschieden hatte, wurde vom Eisessig abgetrennt. Das Oel wurde mit wenig Wasser versetzt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert.

Die Aetherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, und nachdem der Aether bei gewöhnlichem Druck vertrieben war, im

[1]) Analog: A. Wohl und E. Berthold, B. 43, 2184 (1910).

Vakuum destilliert. Eine saubere Trennung der Fraktionen wurde durch das starke Schäumen der Flüssigkeit sehr erschwert.

Vakuum 10 mm

Fraktion 1 bis 181°

Fraktion 2 zwischen 181—188° (Hauptmenge 182—184°)

Es blieb noch ein kleiner Rest eines höher siedenden Anteiles im Kolben zurück.

Zweite Destillation der Fraktion 2:

Vakuum 10 mm

Fraktion 1a: zwischen 176—178°

Fraktion 2a: von 178—180° und

Fraktion 3a: von 180—185°.

Die Fraktion 1a und 3a wogen zusammen 2,65 g.

Die Fraktion 2a wog 1,1 g. Analyse der Fraktion 2a:

4,505 g Substanz gaben 11,345 mg $CO_2$ und 2,588 mg $H_2O$

$C_{10}H_{14}O_2$ (m-HO · $CH_2$ · $CH_2$ · $C_6H_4$ · $CH_2$ · $CH_2$ · OH)

Ber. C 72,29 H 8,4 %

Gef. C 68,68 H 6,43 %

$C_{11}H_{14}O_3$ (XXXVII) Ber. C 68,04 H 7,22 %

Die Analyse stimmt am besten mit einem Alkohol-Ester der untenstehenden Formel überein.

XXXVII

### *Versuch zur Darstellung eines Dibromids aus Phenylen-β,β'-di-äthylalkohol.*

11,8 g von dem Oel, welches beim vorigen Versuch als Rohprodukt gewonnen wurde, wurden in 40 ccm Aether über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit 14 g Phosphortribromid versetzt (berechnete Menge 10,9 g), 40 Minuten auf dem Wasserbade in einem Kölbchen erwärmt, das mit einem luftgekühlten Rohr versehen war. Währenddem der Aether allmählich verdunstete, setzte sich am Boden eine hellbraune Schmiere ab. Diese wurde in Eiswasser gegossen und mit 80 ccm Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung neutralisiert, mit Wasser nachge-

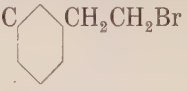
waschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation verlief wie folgt:

Vakuum 15 mm
Fraktion 1: bis 178°, 2,25 g
Fraktion 2: zwischen 178—188°, 4,3 g
Rest im Kolben ca. 0,6 g
Fraktion 1 und 2 wogen zusammen 6,55 g.

Zur Gewinnung reiner Analysensubstanz wurde noch ein zweites Mal destilliert. Die Destillationen sind sehr schwierig, da ebenso wie beim Alkohol die Flüssigkeit stark zu schäumen beginnt, sobald die Temperatur bis etwa 150° gestiegen ist. Schliesslich konnte eine kleine Menge reines Oel gewonnen werden, das bei 11 mm Druck zwischen 178—180° überging.

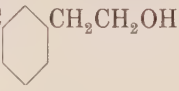
4,530 mg Substanz gaben 9,842 mg $CO_2$ und 2,752 mg $H_2O$
4,705 mg Substanz gaben 2,445 mg AgBr

1) $C_{10}H_{12}Br_2$ Ber. C 41,10 H 4,11 Br 54,79 %



1)

2) $C_{10}H_{13}OBr$ Ber. 52,40 H 5,68 Br 34,93 %



2)

3) $C_{11}H_{13}O_2Br$ Ber. C 51,17 H 5,08 Br 31,25 %

3)

Gef. C 59,25 H 6,30 Br 22,63 %

Die Analsye stimmt mit keinem der berechneten Werte überein. Dieser Versuch wurde nicht mehr weiter verfolgt.

### *Versuch der einseitigen Kondensation von Phenylen-β,β'-di-äthylamin mit Phtalsäureanhydrid.*

½ g Diamin wurde in 20 ccm Xylol gelöst und 0,450 g Phtalsäureanhydrid (1 Mol), in 20 ccm heissem Xylol gelöst, hineingegossen. Anfänglich fiel das Phtalsäureanhydrid wieder aus, da es

in kaltem Xylol schwer löslich ist. Das Reaktionsgemisch wurd zum Sieden erhitzt. Es blieb etwas trübe und am Boden sammelte sich eine ölige Flüssigkeit an. Nach etwa 5 Minuten wurden innert 35 Minuten 25 ccm Xylol abdestilliert. Es blieb eine klare gelbe Flüssigkeit zurück, woraus sich nach dem Erkalten und dreieinhalbstündigen Stehen keine feste Substanz ausschied.

Dann wurde ein Teil der Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure aufgenommen. Bei der Neutralisation der Säure fiel ein weisser, schwach rosarot gefärbter Niederschlag aus. Die Menge war aber sehr gering und nach dem Absaugen blieb auf dem Filter eine Schmiere zurück. Das Filtrat wurde benzoyliert und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol eine Substanz gewonnen vom Smp. 177° mit stark positiver Stickstoffreaktion.

4,238 mg Substanz gaben 12,105 mg $CO_2$ und 2,465 mg $H_2O$
4,440 mg Substanz gaben 0,2724 ccm $N_2$ (21°, 741 mm)
$C_{25}H_{22}O_3N_2$ (einseitiges Kondensationsprodukt)
Ber. C 62,81 H 5,53 N 7,04 %
Gef. C 77,90 H 6,51 N 6,95 %

Die Substanz ist identisch mit dem Dibenzoyl-derivat des m-Phenylen-di-äthylamins (Formel XXIX auf Seite 14) mit dem Smp. 181° und den folgenden Analysenwerten:

$C_{24}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 77,38 H 6,50 N 7,53 %

*Ringschlussversuche mit Phenylen-β.β'-di-äthyl-di-benzoylamin und Phosphorpentoxyd.*[1])

3 g Phenylen-β,β'-di-äthyl-di-benzoylamin wurden in 100 ccm Tetralin am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, wobei alle Substanz in Lösung ging. Dann wurden 10 g Phosphorpentoxyd zugesetzt und wieder zum Sieden erhitzt. Der Bodenkörper wurde gelb und die überstehende Flüssigkeit entfärbte sich. Nach zehn Minuten wurde abermals 10 g Phosphorpentoxyd zugegeben und noch eine halbe Stunde gekocht. Der Bodenkörper färbte sich hellbraun.

Nach dem Erkalten wurde das überstehende Tetralin abgegossen und unter Kühlung 50 ccm Wasser hinzugefügt, wobei eine fast klare Lösung entstand. Dann wurde mit 10 ccm. konz. Salz-

[1]) Analog: A. Pictet und Francis W. Kay, B. 42, 1973 (1909).

säure angesäuert und der Rest des Tetralins mit Wasserdampf vertrieben.

Nach dem Erkalten wurde mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich an den Wänden ein dunkelbraunes Oel ab, das, nachdem man die restliche Flüssigkeit entfernt hatte, sich grösstenteils in Aether aufnehmen liess, der über Natriumsulfat getrocknet wurde.

Eine Vakuumdestillation war nicht möglich. Bei 11 mm Druck und 270° Oelbadtemperatur ging noch nichts über. Mit Benzoylchlorid versetzt, bildete sich ein Oel, woraus nach Umkrystallisieren aus Anisol nur Benzoesäure isoliert werden konnte.

## Zusammenfassung :

1) Es wurde ausgehend von $\omega,\omega'$-Dibrom-m-Xylol zuerst das Dicyanid und daraus der Diäthylester der m-Phenylen-di-essigsäure dargestellt. Durch die Nitrierung desselben und darauffolgende Reduktion gelangte man zu einem Diamino-derivat, das unter Abspaltung von Alkohol zum 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin-m-benzo-dipyrrol führte.

2) Diese Substanz wurde durch die Darstellung eines Acetylderivates und eines Monobrom-derivates näher gekennzeichnet. Ferner wurden ihre Eigenschaften durch die Kondensation mit Benzaldehyd, Acetophenon und Isatin untersucht.

3) Dann wurde versucht, ähnliche Verbindungen unter Verwendung der gleichen Zwischenprodukte zu gewinnen. Das m-Xylylen-di-cyanid wurde nitriert, wobei ein Mononitro-derivat isoliert werden konnte. Die Kondensation des Dicyanids mit Nitrosodimethylanilin führte zu einem doppelseitigen Kondensationsprodukt, das aber bei der Abspaltung des Nitrosodimethylanilinrestes nicht das erwartete Isophtaloyl-dicyanid lieferte, da Blausäure abgespalten wurde.

4) Ausgehend von m-Phenylen-diessigsäure wurde das doppelseitige Säurechlorid dargestellt, und daraus ein Anilid.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf 4,6-Diaminophenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester bildete sich das doppelseitige Urethan dieser Verbindung.

5) Als Ausgangsmaterial einer neuen Versuchsreihe wurde das m-Phenylen-di-äthylamin gewählt, dessen Darstellung bedeutend verbessert werden konnte. Es wurden mehrere Nitro- und Aminoderivate dieser Substanz dargestellt, welche aber schliesslich nicht zu einem Ringschluss führten.

Der Versuch der Ueberführung dieses Diamins in den entsprechenden zweiwertigen Alkohol m-$HO.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.OH$ führte zu einem Alkohol-Ester.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom hätte zu einem Körper $Br.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2Br$ führen sollen. Aus diesem hätte sich durch Nitrierung, Reduktion und Abspaltung von Bromwasserstoff wiederum ein Dreiringsystem von Benzo-dipyrrol-typus ergeben sollen.

6) In der Absicht, derartige Ringschlussversuche einseitig durchzuführen, da diese wahrscheinlich besser verlaufen wären — wurde versucht, eine Aminogruppe des m-Phenylen-diäthylamins durch Kondensation mit Phtalsäureanhydrid zu schützen. Es gelang aber nicht, diese schützende Gruppe einzuführen.

7) Schliesslich wurde noch versucht, ausgehend vom Dibenzoylderivat des m-Phenylen-di-äthylamins mittels Phosphorpentoxyd zu einem Isochinolin-derivat zu gelangen. Es konnte jedoch ein solches Derivat nicht erhalten werden.

## Neu dargestellt wurden folgende Verbindungen:

1) 4,6-Diamino-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester.
2) Pikrat des 4,6-Diamino-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylesters.
3) 4,6-Diacetamino-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester.
4) Acetyl-derivat des 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin. m-benzo-dipyrrols.
5) Monobrom-derivat des 2,6 Dioxo-tetrahydro-lin. m-benzo-dipyrrols.
6) Kondensationsprodukt des 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin. m-benzo-dipyrrols mit Acetophenon.
7) Kondensationsprodukt des 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin. m-benzo-dipyrrols mit Isatin.
8) Acetyl-derivat des 2,6-Dioxo-3,5-dibenzal-tetrahydro-lin.m-benzo-dipyrrols.
9) Mononitro-m-phenylen-di-acetonitril.
10) Kondensationsprodukt des m-Phenylen-di-acetonitrils mit Nitroso-dimethylanilin.

11) 4,6-Di-(carbäthoxyamino)-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester.
12) 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure-di-chlorid.
13) Anilid der 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure.
14) Acetyl-derivat des m-Phenylen-di-äthylamins.
15) Monosulfat des m-Phenylen-di-äthylamins.
16) Di-chlorhydrat des m-Phenylen-di-äthylamins.
17) Di-benzoyl-derivat des m-Phenylen-di-äthylamins.
18) Platinsalz des m-Phneylen-di-äthylamins.
19) 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-diamino-benzol.
20) 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4,6-dinitrobenzol.
21) 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl-4,6-diacetamino-benzol.
22) 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4-amino, 6-nitro-benzol.
23) 1,3-Di-(benzoylamino-äthyl)-4-acetamino, 6-nitro-benzol.

*Folgende Verbindungen wurden auf neuem Wege dargestellt bezw. ihre Darstellung verbessert:*

1) 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-diessigsäure-diäthylester.
2) 2,6-Dioxo-tetrahydro-lin. m-benzo-dipyrrol.
3) m-Phenylen-di-äthylamin.

## Curriculum vitae.

Ich, Barend Barlagen Bussemaker, wurde am 11. September 1896 in Enschede (Niederlande) geboren, als Sohn des Brauereidirektors Mathieu Bussemaker und dessen Ehefrau Johanna Cato, geborene Kleijn van Brandes. Beide Eltern sind gestorben.

Ich besuchte die Mittelschule in Amsterdam, wohin meine Eltern übersiedelten. 1916 erwarb ich das Diplom der Schule für Zuckerindustrie in Amsterdam. Hernach war ich ca. ein Jahr als Chef des Laboratoriums in der Friesch-Groningsche Cooperative Zuckerfabrik in Groningen tätig. Hier fasste ich den Entschluss, mich weiter als Chemiker auszubilden. Mit dieser Absicht ging ich nach Zürich, wo ich für die Eidg. Technische Hochschule eine Aufnahmeprüfung ablegte. Ich studierte an der E. T. H. von 1920—1924 und schloss meine Studien mit dem Diplom als Chemie-Ingenieur ab. Nachdem ich mich in Graz noch mit den Mikroanalysen nach Prof. Pregl vertraut gemacht hatte, übersiedelte ich nach Basel. Hier war ich bei der Firma Sandoz zuerst als Volontär in der Pharmazeutischen Abteilung tätig. Dann bot sich mir eine Stellung als Propagandist bei dieser Firma.

Da mich diese mehr kaufmännische Arbeit auf die Dauer nicht befriedigte, entschloss ich mich, noch eine Dissertation zu machen an der Universität Basel, um nachher eine Stelle als Chemiker in einem Betrieb oder Laboratorium zu suchen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. P. Ruggli gemacht und im S. S. 1937 abgeschlossen.

Im Verlaufe meines Studiums an der hiesigen Universität besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

P. Buchner, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Geiger, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, M. Wehrli, J. A. West, G. Wolff.

All diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus.

An dieser Stelle möchte ich besonders meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für die vielfache Förderung vorliegender Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen tiefsten Dank aussprechen.